

## ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER

**Patent number:** JP7230181  
**Publication date:** 1995-08-29  
**Inventor:** TAKANO HIROSHI; USAMI MASAOKI; MATSUMURA  
YASUO; TAKAHASHI SHIGEYOSHI  
**Applicant:** FUJI XEROX CO LTD  
**Classification:**  
- international: G03G9/08; G03G9/113  
- european:  
**Application number:** JP19940041811 19940217  
**Priority number(s):** JP19940041811 19940217

## Abstract of JP7230181

**PURPOSE:** To prevent initial low changeability of the developer comprising a toner having a fine silica powder added on the surface and a carrier covered with a fluororesin by specifying the water content of the silica powder. **CONSTITUTION:** The developer for developing an electrostatic charge image comprises the toner composed essentially of a binder resin and the colorant and covered on the surface with the fine silica powder needed to be reduced to a water content of  $\leq 0.21$  weight% and the carrier of magnetic particles or particles having a magnetic powder dispersed into themselves. As the magnetic particles,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , and various kinds of ferrites can be used, and the toner may contain a charge controller, a cleaning aid, a fluidity promoter, and the like, and in addition, low molecular weight polypropylene or polyethylene, and an offset preventive agent, and the like.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-230181

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08 9/113				
			G 0 3 G 9/ 08 9/ 10	3 7 5 3 5 4
			審査請求	未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-41811

(22) 出願日 平成6年(1994)2月17日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 高野 洋

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72) 発明者 宇佐美 政明

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72) 発明者 松村 保雄

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用現像剤

(57) 【要約】

【目的】 初期的に低帯電化が生じることがなく、帯電の立上がりが速く、長寿命な静電荷像用現像剤を提供する。

【構成】 静電荷像用現像剤は、酸化ケイ素微粉末を外部添加してなるトナーと、フッ素含有樹脂で被覆されたキャリアとからなり、該酸化ケイ素微粉末の水分量が0.21重量%以下であることを特徴とする。キャリア表面のフッ素含有量が0.01~0.5原子%であるのが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化ケイ素微粉末を外部添加してなるトナーと、フッ素含有樹脂で被覆されたキャリアとからなり、該酸化ケイ素微粉末の水分量が0.21重量%以下であることを特徴とする電子写真用現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等に使用される現像剤（以下、電子写真用現像剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法等における静電荷像を現像するための現像剤として、トナーとキャリアとよりなる2成分現像剤がしばしば使用される。2成分現像剤におけるキャリアとしては、種々のものが知られており、例えば、酸化鉄粉を始めとする導電性キャリアとコート系の絶縁性キャリアとが代表的なものとして挙げられる。導電性キャリアは、ソリッド現像性には優れているものの、細線再現性に劣り、かつ、トナーのキャリア表面への融着或いは粘着等により、帯電性を著しく減じる等の欠陥を有し、一方、コート系の絶縁性キャリアは、寿命、細線の再現性等の点で優れているものの、ソリッド再現性に劣るという欠点を有している。これらの欠点を改善する目的で、磁性粉微粒子を結着樹脂中に分散させた小粒径の磁性粉分散型キャリア、いわゆるマイクロトナー用キャリアが提案され、実用化されている。このような分散型キャリアは、真比重が低く、高絶縁性、小粒径であることから、磁気ブラシも、従来のキャリアに比べて稠密、均一であり、濃度再現性がよく、磁気ブラシによる刷毛目等のノイズがなく、画像品質を向上させることが一般によく知られている。

【0003】他方、トナーに関しては、流動性、耐ケーキング性、安定性、帯電性、クリーニング性等を向上して、プロセス適合性を有するようにするために、外添剤として、種々の無機および有機微粉末を添加することが知られており、例えば、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫等を使用することが提案されている。また、これ等トナーを上記磁性粉分散型キャリアと組み合わせた現像剤についても提案され、例えば、特開昭60-136775号公報には、磁性粉分散型キャリアと酸化チタン／シリカ微粉末を付着させたトナーからなる現像剤が、また特開昭61-9661号公報には、磁性粉分散型キャリアとシリカ微粉末を付着させたトナーからなる現像剤が記載されている。また、近年、さらなる長寿命化が望まれ、トナーとキャリア間の表面の非静電的付着性を低下させるために、キャリア表面をフッ素含有樹脂で被覆したものをを用いることが提案されており、現像剤の長寿命化が図られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記の様な

キャリアと酸化ケイ素微粉末を外部添加したトナーとを組合せて用いると、しばしば、初期的低帯電化によるカブリ等が生じるという問題があった。この現象の発生する理由は、明確ではないが、次のように考えられる。すなわち、トナー外添用に用いられる酸化ケイ素微粉末は、疎水化度が十分でないこと、また、凝集性が高く、表面に吸着した水分等を逃がし難くなる傾向がある。酸化ケイ素微粉末をトナーに外部添加する際に、機械的シエにより酸化ケイ素微粉末の凝集がほぐされ、トナー表面には、水分を含んだ酸化ケイ素微粉末の新生面が形成されて、水分が放出され易くなる。その結果、このトナーがキャリアと混合されるために、低帯電化が生じるものと考えられる。この現象は、特にフッ素含有キャリアとの組合せで著しく発生し、酸化ケイ素微粉末中の水分の放出と共に、帯電は飽和して行く傾向があるため、初期的な低帯電化が生じるのである。

【0005】本発明は、従来の技術における上記のような問題点を解決するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、初期的な低帯電化を生じることがなく、トナーとキャリアの帯電の立ち上がりが速く、長寿命な電子写真用2成分現像剤を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の静電荷像用現像剤は、酸化ケイ素微粉末を外部添加してなるトナーと、フッ素含有樹脂で被覆されたキャリアとからなり、該酸化ケイ素微粉末の水分量が0.21重量%以下であることを特徴とする。本発明の静電荷像用現像剤において、キャリアとしては、磁性体粒子よりなるもの、または、結着樹脂中に磁性粉が分散された磁性粉分散型粒子よりなるものが好ましく使用される。また、キャリア表面のフッ素含有量は、0.01～0.5原子%であるのが好ましい。

【0007】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の静電荷像用現像剤におけるトナーは、結着樹脂と着色剤を主成分として構成される。使用される結着樹脂としては、例えば、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸フェニル等のα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン類等の単独重合体或いは共重合体を例示することができ、特に代表的結着樹脂としては、ポリスチレ

ン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等をあげることができる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン、ワックス等をあげることができる。

【0008】また、使用される着色剤としては、通常カラートナー等のトナーに使用されるものであれば、如何なるものでも使用することができ、有機染料、有機顔料および無機顔料の中から1種またはそれ以上を適宜選択して使用することができる。例えば、カーボンブラック、ランプブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、銅フタロシアニン、マラカイトグリーンオキサレート、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等を使用することができる。本発明においては、着色剤の含有量は、4~15重量%の範囲で使用するのが好ましい。

【0009】上記トナーには、更に上記成分の他に、必要に応じて、帯電制御剤、クリーニング助剤、流動性促進剤などを含有させることができる。また、トナーには、低分子量プロピレン、低分子量ポリエチレン、ワックス等のオフセット防止剤等の公知の他の成分を添加することができる。特に、重量平均分子量が500乃至5000の低分子量ポリプロピレンが好ましい。さらに、本発明におけるトナーを製造するためには、上記トナー材料をバンバリーミキサー、ニーダーコーター、CMミキサー、エクストルーダー等を用いて、混合し、熔融混練し、粉碎分級すればよく、平均粒径が20μm以下、特に2乃至20μmの微粒子とすることが好ましい。

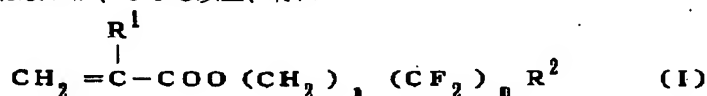
【0010】上記トナー粒子表面には、酸化ケイ素微粉末が外部添加されるが、酸化ケイ素微粒子は、その水分量が0.21重量%以下であることが必要である。水分量が0.21重量%よりも高くなると、初期的に低帯電化が生じ、カブリが発生するという問題が生じる。好ましい水分量は、0.17重量%以下、特に0.10重量%以下であって、その場合、耐環境依存性の点で好ましい結果をもたらす。水分量を上記の範囲にするためには、酸化ケイ素を乾燥すればよいが、80℃以上、特に

100℃以上の高温下で乾燥させるのが好ましい。なお、水分量は、酸化ケイ素100gを105℃で12時間乾燥した後の乾燥減量を測定することによって求めた値である。本発明において、酸化ケイ素微粉末の粒径は、3μm以下、特に0.005~1.0μmの範囲が好ましい。さらに好ましくは、0.001~0.02μmの範囲である。トナー粒子表面に、上記酸化ケイ素微粒子を付着させるには、トナー粒子に上記酸化ケイ素微粒子を添加し、例えばヘンシェルミキサーで混合することによって行うことができる。その際の配合量は、トナー全体量に対して、0.05~5.0重量%の範囲が適当である。

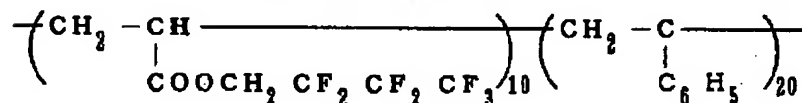
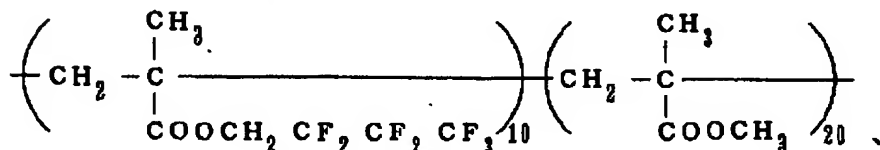
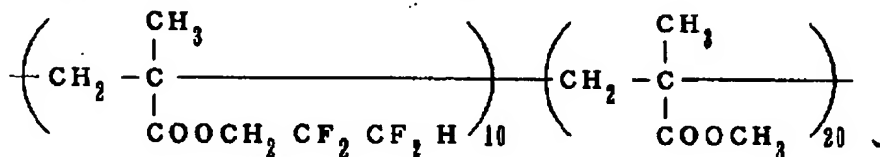
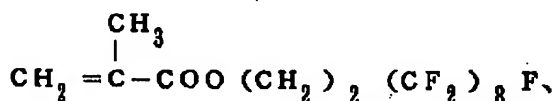
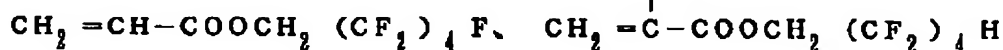
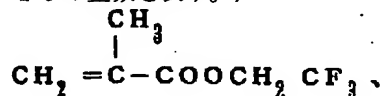
【0011】一方、本発明におけるキャリアは、磁性体粒子または磁性粉分散型粒子の表面がフッ素含有樹脂で被覆されたものより構成される。磁性体粒子としては、四三酸化鉄、γ-三二酸化鉄、各種フェライト等、公知のものであれば何なるものでも使用することができる。磁性体粒子の粒径は、一般に約20~400μmの範囲に設定される。また、磁性粉分散型粒子としては、磁性粉を樹脂中に分散させたものであって、磁性粉の配合量は、キャリア全体に対して30~95重量%程度であり、好ましくは45~90重量%の範囲である。樹脂としては、上記トナー粒子の結着樹脂として例示したものが全て使用できる。また、磁性粉としては、通常用いられる強磁性体の微粒子を用いることができ、具体的には、四三酸化鉄、γ-三二酸化鉄、各種フェライト、酸化クロム、各種金属微粉末等があげられる。さらに必要に応じて帯電制御剤などを含有させることもできる。磁性粉分散型キャリアは、平均粒径20~150μmの範囲にあり、体積抵抗率が10<sup>10</sup>~10<sup>15</sup>Ωcmの範囲のものが好ましい。磁性粉分散型キャリアは、上記成分を混練、粉碎、分級することによって作製するか、或いは、上記成分を適当な溶剤に溶解し、或いは加熱により液状化しスプレードライ等によって作製することができる。

【0012】本発明において、これらキャリアは、その粒子表面がフッ素含有樹脂によって被覆される。フッ素含有樹脂としては、例えば、パーフルオロアルカン類、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート重合体および共重合体、フッ化ビニリデン重合体および共重合体等が使用できる。パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート重合体および共重合体としては、下記式(I)で示される単量体を構成成分とする重合体および共重合体が好ましいものとしてあげられる。

【化1】



(式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基を表し、R<sup>2</sup> は水素原子またはフッ素原子を表し、nは1～8の整数を表し、mは1～19の整数を表す。)

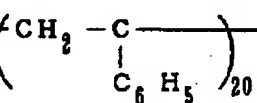
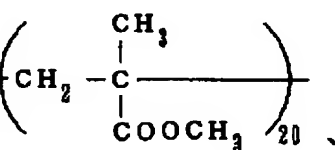
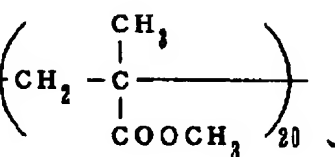


【0014】上記式(I)で示される単体と共重合可能な成分としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、スチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン等を挙げることができる。また、上記フッ素含有樹脂と共に、スチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等を併用することもできる。これらの樹脂を併用する場合、その使用量は、フッ素含有樹脂の99.5重量%までの範囲であるのが望ましい。

【0015】本発明において、上記樹脂は、被覆層の膜厚が0.005～5μm、より好ましくは0.05～0.5μmの範囲になるように被覆するのが好ましい。また、キャリア表面のフッ素含有量は、0.01～0.

\*【0013】具体的には、下記式単体単位で構成される重合体をあげることができる。

【化2】



5原子%の範囲が好ましい。なお、フッ素含有量は、X線光電子分光分析法(KPS)法によって測定した値である。フッ素含有量が0.01原子%よりも小さくなると、被覆効果が生じなくなり、また、0.5原子%よりも大きくなると、帯電レベルが低下し、現像剤ライフが短くなったり、カブリが発生しやすくなる場合がある。被覆方法としては、フッ素含有樹脂の有機溶剤溶液をキャリアに添加して混合する方法によって実施することができる。

【0016】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。しかしながら、本発明は、これらの実施例によって何等限定されるものではない。なお、下記の説明において、「部」は、全て「重量部」を表す。

実施例1

(トナー)

スチレン-n-ブチルアクリレート(80/20)共重合体 100部

(T<sub>g</sub>: 63℃、M<sub>w</sub>: 300,000)

カーボンブラック

6部

低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P、

5部

## 三洋化成社製)

上記成分を、バンパリーミキサーにより熔融混練した。冷却後、ジェットミルにより微粉碎し、さらに微粉碎物を分級機により分級して、平均粒径 $d_{50}$ が $1.1\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。このトナー粒子100部に対して、平均一次粒子径 $0.016\mu\text{m}$ の酸化ケイ素微粒子1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて分散混合して、表\*

(キャリア)

平均粒径 $100\mu\text{m}$ のフェライト粒子  
ポリメチルメタクリレートのトルエン溶液

100部

5部

(固形分 1部に相当)

パーフルオロオクチルエチルメタクリレートのトルエン溶液 1.5部

(固形分 0.15部に相当)

上記成分を転動流動コーティング装置を用いて被覆処理を行い、キャリアを得た。その表面フッ素含量は1.0原子%であった。

(現像剤) 上記のキャリア100部に対してトナー3部を加え、Vブレンダーで混合して現像剤を調製した。

## 【0017】実施例2

(トナー) 実施例1において、カーボンブラックを銅フ※20

(キャリア)

マグネタイト  
ポリエチレン

75部

25部

上記成分を熔融混合し、噴霧冷却法によって粒径 $80\mu\text{m}$

mのキャリア粒子を作製した。

上記キャリア粒子  
ポリメチルメタクリレートのトルエン溶液

100部

10部

(固形分 2部に相当)

フッ化ビニリデン樹脂のアセトン/メチル  
エチルケトン溶液

3.0部

(固形分 0.3部に相当)

上記成分を転動流動コーティング装置を用いて被覆処理を行い、キャリアを得た。その表面フッ素含量は1.0原子%であった。

(現像剤) 上記のキャリア100部に対してトナー5部を加え、Vブレンダーで混合して現像剤を調製した。

## 【0018】実施例3

水分量0.21重量%の酸化ケイ素微粉末を用いた以外は、実施例2と同様にして現像剤を調製した。

## 実施例4

水分量0.25重量%の平均一次粒子径 $0.007\mu\text{m}$ の酸化ケイ素微粉末(R812、日本アエロジル社製)を $105^\circ\text{C}$ で12時間乾燥させ、常温で放置して、水分量0.08重量%にしたものを用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。

## 【0019】比較例1

\*面に酸化ケイ素微粒子が付着したトナーを調製した。なお、ここで用いた酸化ケイ素微粉末は、水分量0.24重量%の酸化ケイ素微粒子(R972、日本アエロジル社製)を、 $50^\circ\text{C}$ で1時間乾燥して、水分量0.21重量%にしたものであった。

※タロシアニン顔料(C. I. ピグメントブルー15:

3)に代え、更に水分量0.15重量%の酸化ケイ素微粉末を用いた以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。なお、ここで用いた酸化ケイ素微粉末は、水分量0.24重量%の酸化ケイ素微粒子(R972、日本アエロジル社製)を、 $70^\circ\text{C}$ で2時間乾燥して、水分量0.15重量%にしたものであった。

水分量0.23重量%の酸化ケイ素微粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤を調製した。

## 比較例2

水分量0.25重量%の酸化ケイ素微粉末を用いた以外は、実施例2と同様にして現像剤を調製した。

【0020】上記実施例1~4および比較例1および2の現像剤について、複写機(Able1301、富士ゼロックス社製)の改造機を用いて画像評価を行った。得られた結果を表1に示す。なお、初期画像の評価基準は、次の通りである。○はカブリがない鮮明な画質の画像を意味し、×は背景部カブリがあり、線画の再現性が悪い画像を意味する。

## 【0021】

## 【表1】

	シリカ 水分量 (重量%)	キャリアの フッ素含有量 (原子%)	初期帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	ライフ (枚数)	初期画質
実施例1	0.21	1.0	16.0	400,000	○
実施例2	0.15	1.0	16.5	410,000	○
実施例3	0.21	1.0	15.0	380,000	○
実施例4	0.08	1.0	17.0	410,000	○
比較例1	0.23	1.0	13.2	250,000	×
比較例2	0.25	1.0	12.5	250,000	×

以上の結果から明らかなように、本発明の現像剤は、複写初期のカブリに対して優れた効果を生じ、また、現像剤ライフが優れていることが分かる。

【0022】

【発明の効果】本発明の静電潜像現像剤は、初期的に低

帯電化が生じることがなく、帯電の立上りが速く、また長寿命であるという優れた効果を生じる。したがって、本発明の静電潜像現像剤によれば、初期的にカブリのない優れた画質のコピー画像を得ることができ、しかも長期にわたって優れた画質を維持することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 栄美

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**